

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-180977
(43)Date of publication of application : 29.06.1992

(51)Int.Cl. C09D183/06
B05D 7/24
C08G 77/02
C08G 77/06
C09D183/02
H01L 21/312

(21)Application number : 02-310038 (71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD
(22)Date of filing : 15.11.1990 (72)Inventor : SHIMAMURA YASUO
MORISHIMA HIROYUKI
UCHIMURA SHUNICHIRO
SATO TONOBU

(54) PRODUCTION OF COATING FLUID FOR FORMING SILICA FILM, COATING FLUID FOR FORMING SILICA FILM, PRODUCTION OF SILICA FILM, SILICA FILM, AND SEMICONDUCTOR DEVICE COATED WITH SILICA FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a coating fluid for forming a silica film, which scarcely causes nonuniformity in coating and can form an insulating film of high flatness by dissolving at least two specified alkoxysilane compounds in specified organic solvents to cause hydrolysis and polycondensation.
CONSTITUTION: In the synthesis of a siloxane polymer by the hydrolysis and polycondensation of at least two alkoxysilane compounds shown by the general formula: $R_4-nSi(OR')_n$ (wherein R is 1-3C alkyl or aryl; R' is 1-3C alkyl; (n) is an integer of 2 to 4), at least two polar solvents different in boiling point are used so that at least three solvents are present including alcohol produced as the result of the hydrolysis. It is desirable to use a mixture of at least three solvents including the produced alcohol, selected in such a manner that, when arranged in the order of their boiling points, they are different in boiling point by at most 10°C from one another.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-180977

⑮ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)6月29日

C 09 D 183/06
B 05 D 7/24
C 08 G 77/02PMS
3 0 2 Y
NTZ6939-4J
8720-4D
6939-4J※

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全7頁)

⑭ 発明の名称 シリカ系被膜形成用塗布液の製造方法、シリカ系被膜形成用塗布液、シリカ系被膜の製造方法、シリカ系被膜およびシリカ系被膜の形成された半導体デバイス

⑰ 特 願 平2-310038

⑱ 出 願 平2(1990)11月15日

⑲ 発 明 者 島 村 泰 夫 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社
山崎工場内

⑲ 発 明 者 森 嶋 浩 之 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社
山崎工場内

⑳ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 若林 邦彦
最終頁に続く

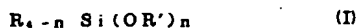
明 細 書

1. 発明の名称

シリカ系被膜形成用塗布液の製造方法、シリカ系被膜形成用塗布液、シリカ系被膜の製造方法、シリカ系被膜およびシリカ系被膜の形成された半導体デバイス

2. 特許請求の範囲

1. 一般式(I)



(式中Rは炭素数1～3のアルキル基又はアリール基、R'は炭素数1～3のアルキル基、nは2～4の整数を示す。)で表されるアルコキシシラン化合物の少なくとも2種を溶媒中で加水分解縮重合させてシロキサンポリマーを合成する際に、沸点の異なる極性溶媒を少なくとも2種類用い、加水分解反応の結果生成するアルコールを含め溶媒を3種類以上とすることを特徴とするシリカ系被膜形成用塗布液の製造方法。

2. 加水分解反応により生成するアルコールを含め、少なくとも3種類の溶媒を沸点の高さの順

に並べ、隣り合う溶媒の沸点差を求め、これらの沸点差の差が10℃以下となるように選ばれた混合溶媒を用いる請求項1記載のシリカ系被膜形成用塗布液の製造方法。

3. 請求項1又は請求項2記載の製造方法により得られたシリカ系被膜形成用塗布液。

4. 請求項1又は請求項2記載のシリカ系被膜形成用塗布液を基板上に塗布し、50～250℃で乾燥した後、窒素雰囲気下260～600℃で加熱硬化することを特徴とするシリカ系被膜の製造方法。

5. 請求項4記載の製造方法により得られたシリカ系被膜。

6. 請求項4記載のシリカ系被膜の形成された半導体デバイス。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はシリカ系被膜形成用塗布液の製造方法、シリカ系被膜形成用塗布液、シリカ系被膜の製造方法、シリカ系被膜およびシリカ系被膜の形成さ

特開平4-180977(2)

れた半導体デバイスに関する。

(従来の技術)

近年、超LSI製造技術の発展に伴って、高集積化、高速化及び多機能化による高度の多層配線技術が要求されている。例えば、超LSIの製造においては、基板上に配線パターンや絶縁膜を形成することが必要であるが、この際、基板上に段差を生じ、この段差を有する基板上に更に配線パターンを形成することが困難なため、段差をなくす平坦化処理が不可欠となっている。

従来、このような基板上の段差をなくす平坦化技術としては、例えば、シリコンラダー系、ポリイミドやポリイミドシリコンのような有機材料を用いる方法が知られている。しかし、得られる被膜が300～450℃程度の温度で熱分解し易く、耐熱性、耐湿性に劣る欠点がある。

また基板中に水素、酸素、窒素などの残留ガスを含まないように基板を荷電粒子で軽くたたきながら被膜を形成する、いわゆるバイアススパッタリング法が知られている。この方法は、微細な部

分での平坦化に遇しているが、膜の累積過程で下地基板に損傷を与える欠点がある。

一方、シラノール及びアルキルシラノールを有機溶媒中に溶解して塗布液を調整し、この塗布液を用いて段差を埋めるとともに全面を覆うように塗布した後、熱処理によるシリカ系被膜を形成して平坦化する、いわゆるスピンオンガラス法(SOG塗布法)が一般に実用化されている。しかし、上記塗布液を例えば前述のようなLSIなどの基板上に回転塗布をすると、基板の回転中心部から周辺に向かって放射状の塗布ムラが発生し、形成フィルムの膜厚にバラツキが生じ段差の平坦化を損なう欠点があった。そのため、この様なシリカ系被膜を形成して作製した半導体デバイスは配線の一部が断線しやすいなど信頼性に問題があった。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、前記従来技術の問題点を解決し、塗布ムラが生じにくく平坦性の高い絶縁膜を形成することができる新規なシリカ系被膜形成用塗布液の製造方法、シリカ系被膜形成用塗布液、

シリカ系被膜形成方法、シリカ系被膜および該シリカ系被膜を用いた信頼性の高い半導体デバイスを提供するものである。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは前記課題に鑑み、鋭意研究を重ねた結果、特定のアルコキシシラン化合物の少なくとも2種を特定の有機溶媒に溶解させ、加水分解して得られる溶液により前記目的を達成できることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は一般式(I)



(式中Rは炭素数1～3のアルキル基又はアリール基、R'は炭素数1～3のアルキル基、nは2～4の整数を示す。)で表されるアルコキシシラン化合物の少なくとも2種を加水分解重合させてシロキサンポリマーを合成する際に、沸点の異なる極性溶媒を少なくとも2種類用い、加水分解反応の結果生成するアルコールを含め溶媒が3種類以上とするシリカ系被膜形成用塗布液の製造方法、この製造方法によって得られたシリカ系被膜形成

用塗布液、このシリカ系被膜形成用塗布液を基板上に塗布し、50～250℃で乾燥した後、窒素雰囲気下260～600℃で加熱硬化するシリカ系被膜の製造方法、この製造方法により得られたシリカ系被膜、およびこのシリカ系被膜の形成された半導体デバイスに関する。

本発明に用いられる前記一般式(I)で表されるアルコキシシラン化合物としては一般式(II)、(III)または(IV)



(式中R及びR'は前記と同じ)で表される化合物が挙げられる。ここでRとR'とがアルキル基である場合は、同一でも異なってもよい。

一般式(II)で表されるテトラアルコキシシラン化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、テトラフェノ

特開平 4-180977 (3)

キシシラン、テトラ(2-メトキシエトキシ)シラン、テトラ(2-エトキシエトキシ)シラン、テトラ(2-プロポキシエトキシ)シラン、テトラ(2-ブトキシエトキシ)シラン、テトラ(3-メトキシプロポキシ)シラン、テトラ(3-エトキシプロポキシ)シラン、テトラ(3-プロポキシプロポキシ)シラン、テトラ(3-ブトキシプロポキシ)シラン等が挙げられる。特にテトラプロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシランおよびテトライソブトキシシランが好適に用いられる。

一般式Ⅳで表されるトリアルコキシシラン化合物の具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジイソプロポキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジエチルジイソプロポキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジプロポキシシラン、ジフェニルジイソプロポキシシラン、ジメチルジ(2-メトキシエトキシ)シラン、ジメチルジ(2-エトキシエトキシ)シラン、ジメチルジ(2-プロポキシエトキシ)シラン、ジメチルジ(2-ブトキシエトキシ)シラン、ジメチルジ(3-メトキシプロポキシ)シラン、ジメチルジ(3-エトキシプロポキシ)シラン、ジメチルジ(3-プロポキシプロポキシ)シラン、ジメチルジ(3-ブトキシプロポキシ)シラン等が挙げられる。特にジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジイソプロポキシシラン、ジメチルジブトキシシランおよびジメチルジイソブトキシシランが好適に用いられる。一般式Ⅳ、ⅣまたはⅣで表されるアルコキシシラン化合物はそれぞれ2種以上を併用してもよい。

また極性溶媒としてはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、2-ブタノール、テトラブタノール、ペンチルアルコール、2-ペンチルアルコール、3-ペンチルアルコール、イソペンチルアルコール、等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルブチルケトン等のケトン類、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸イソブチル、蟻酸ブチル、蟻酸ペンチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸sec-ブチル等のエステル類、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル等のグリコールエーテル類などがあり、沸点に基づいて2種類以上が混合され用いられる。溶媒が2種類の場合にもアルコキシシラン化合物の加水分解反応によって生成するアルコールが第3番目の溶媒となり最終的に塗布液中の溶媒は3種類となる。

加水分解反応により生成するアルコールを含め、

一般式Ⅳで表されるジアルコキシシラン化合物の具体例としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジイソプロポキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジエチルジイソプロポキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジプロポキシシラン、ジフェニルジイソプロポキシシラン、ジメチルジ(2-メトキシエトキシ)シラン、ジメチルジ(2-エトキシエトキシ)シラン、ジメチルジ(2-プロポキシエトキシ)シラン、ジメチルジ(2-ブトキシエトキシ)シラン、ジメチルジ(3-メトキシプロポキシ)シラン、ジメチルジ(3-エトキシプロポキシ)シラン、ジメチルジ(3-プロポキシプロポキシ)シラン、ジメチルジ(3-ブトキシプロポキシ)シラン等が挙げられる。特にジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジイソプロポキシシラン、ジメチルジブトキシシランおよびジメチルジイソブトキシシランが好適に用いられる。

加水分解反応により生成するアルコールを含め、

特開平 4-180977 (4)

少なくとも3種類の溶媒を沸点の高さの順に並べ、隣り合う溶媒の沸点差を求め、これらの沸点差の差が10℃以下でより好ましくは5℃以下となるように選ばれた混合溶媒を用いることが好ましい。

触媒として、硫酸、マレイン酸、フマル酸、酢酸などの有機酸、塩酸、磷酸、硝酸、ほう酸などの無機酸、アンモニア、トリメチルアンモニウムなどのアルカリが用いられる。これら触媒は、原料となるアルコキシシラン化合物の量に応じて適量用いられるが、好適にはアルコキシシラン化合物1モルに対し0.001～0.5モルの範囲で用いられる。

アルコキシシラン化合物の加水分解に用いられる水の量は適宜決められるが、余り少ない場合や多すぎる場合には塗布液の保存安定性が低下するなどの問題があり、水の量は、アルコキシシラン化合物1モルに対して0.5～4モルの範囲とすることが好ましい。

シリカ系被膜の形成は前記シリカ系被膜形成用塗布液を基板上にスピナー、ハケ、スプレー等

で塗布した後、50～250℃、好ましくは100～200℃の温度で乾燥後、真空雰囲気下260～600℃、好ましくは400～500℃の温度で加熱硬化させて行われる。

本発明の塗布液は、半導体デバイス一般に適用することができ、例えばメモリー、ロジック等の層間絶縁膜、パッシベーション膜等に用いられる。アルミニウム等の金属配線を設け、その上にP-SiO膜(プラズマCVD法で形成された酸化珪素膜)、TEOS膜(テトラエトキシシランから形成された被膜)等を形成した半導体基板上に、本発明のシリカ系被膜形成用塗布液を塗布し、加熱硬化してこの半導体基板上のP-SiO膜等の上にシリカ系被膜が形成される。

この様な方法により本発明になるシリカ系被膜形成用塗布液を用いて形成したシリカ系被膜は前記半導体デバイスにおいて配線などに起因する凹凸を平坦化し、加工精度が改善され、最終的に完成したデバイスの信頼性は極めて向上される。

(実施例)

以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

なお、最大塗布ムラの測定は次のようにして行った。

<最大塗布ムラ>

パターン上の凹凸によってパターンの周辺方向に向かってスジ状の塗布ムラが発生するが、パターン周辺の平坦部について、SLOAN社製触針式段差計DektakⅡAを用い、スジ状に生じた塗布ムラに対して垂直に掃引幅を10mmとして表面の凹凸を測定し、その中で最も大きな凸部の厚さをMax HTとした。この測定をパターン上の5点について行い、Max HTの平均AV・Max HTを求めた。

また溶媒の種類によって形成したシリカ系被膜の膜厚が異なるため、膜厚を0.3μmとしたときに換算した値を最大塗布ムラとして下式によって求めた。

$$\text{最大塗布ムラ} = \frac{\text{AV・Max HT}(\mu\text{m}) \times 0.3(\mu\text{m})}{\text{シリカ系被膜の膜厚}(\mu\text{m})}$$

実施例1～5

一般式(Ⅱ)(Ⅲ)または(Ⅳ)



で表されるアルコキシシラン化合物でRがメチル基であるものをモル比で一般式(Ⅱ)：(Ⅲ)：(Ⅳ)が2：2：1の割合で計1モルになるように混合した。このとき、(Ⅱ)(Ⅲ)(Ⅳ)式のR'は同一とし、第1表に示すようにR'は-CH₃または-C₂H₅とした。

溶媒は第1表に示した混合溶媒を用い、上記アルコキシシラン化合物の混合液1モルと溶媒の重さの合計が500gになるように各溶媒に各々溶解した。第1表においてR'が-CH₃の場合にメタノールの量が少ないのはアルコキシシラン化合物の加水分解により生成するメタノールが102.4gあるからである。またR'が-C₂H₅のときにエタノールを加えていないのは同様に加水分解でエタノールが147.2g生成するからである。これにリン酸3gを純水40gに溶解させた水溶液を添加し

特開平 4-180977 (5)

て加水分解重合を行い、シリカ系被膜形成用塗布液を作製した。リン酸水溶液は30分かけて滴下した。リン酸水溶液を滴下すると液温は上昇するものとし、ないものがある。液温が上昇しないものは加熱昇温し50℃、1時間保持した。

このようにして作製したシリカ系被膜形成用塗布液をスピンナーを用いて3000 rpmでパターン上に回転塗布し、ホットプレート上150℃で30秒および250℃で30秒加熱した。さらに450℃の硬化炉で30分間加熱硬化した。パターンは段差1μmで表面にp-SiO₂膜を形成したTEG (TEST ELEMENT GROUPの略)を用いた。

次にパターンの平坦部において、シリカ系被膜表面の凹凸の測定を行い、上記の測定法に従って最大塗布ムラを求めた。その結果を第1表に示した。

第1表

実施例	R'	溶媒の種類	溶媒			最大塗布ムラ (nm)
			沸点 (°C)	沸点差 (°C)	沸点差 (°C)	
1	-CH ₃	メタノール	64.5	17.9	36.6	30
		イソプロパノール	82.4	14.8	139	
		n-プロパノール	97.2		139	
2	-CH ₃	メタノール	64.5	32.7	36.6	20
		n-プロパノール	97.2	28.9	139	
		酢酸ブチル	126.1		139	
3	-CH ₃	メタノール	64.5	24.5	36.6	20
		酢酸イソプロピル	89.0	28.7	139	
		n-ブタノール	117.7		139	
4	-C ₂ H ₅	アセトン	56.1	22.2	134.9	25
		エタノール	78.3	21.2	—	
		2-ブタノール	99.5		134.9	
5	-C ₂ H ₅	アセトン	56.1	22.2	134.9	20
		エタノール	78.3	18.9	—	
		n-ブタノール	97.2		134.9	

比較例 1～9

テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシランをモル比で2:2:1の割合で混合し合計が1モルになるようにした。溶媒としてメタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、2-ブタノール、n-ブタノール、アセトン、酢酸イソプロピル、酢酸ブチルを用い上記アルコキシシラン混合液1モルと溶媒の重さの合計が500gになるように各々溶解した。これにリン酸3gを純水40gに溶解させた水溶液を添加して加水分解重合を行い、シリカ系被膜形成用塗布液を作製した。

リン酸水溶液は30分かけて滴下した。リン酸水溶液を滴下すると液温が上昇し50℃以上になるとときには水冷し、50℃以下になるようにした。

このようにして作製したシリカ系被膜形成用塗布液を実施例1と同様にスピンナーを用いて3000 rpmでパターン上に回転塗布し、ホットプレート上150℃で30秒および250℃で30秒加熱した。さらに450℃の硬化炉で30分間加熱硬

化した。パターンは段差1μmで表面にp-SiO₂膜を形成したTEGを用いた。

次にパターンの平坦部において、シリカ系被膜表面の凹凸の測定を行い、上記の測定法に従って最大塗布ムラを求めた。その結果を第2表に示した。

第2表

比較例	溶媒	沸点 (°C)	最大塗布ムラ (nm)
1	メタノール	64.5	35
2	エタノール	78.3	40
3	イソプロパノール	82.4	45
4	n-プロパノール	97.2	50
5	2-ブタノール	99.5	35
6	n-ブタノール	117.7	40
7	アセトン	56.1	45
8	酢酸イソプロピル	89	50
9	酢酸ブチル	126.1	60

第1表および第2表において明らかなように、実施例と比較例を比較すると実施例の最大塗布ム

特開平 4-180977 (6)

ラの値が小さいことが示される。

比較例 10 ~ 11

テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシランをモル比で 2 : 2 : 1 の割合で混ぜし合計が 1 モルになるようにした。溶媒として第 3 表に示した混合溶媒を用い上記アルコキシシラン混合液 1 モルと溶媒の重さの合計が 500 g になるように各々溶解した。これにリン酸 3 g を純水 40 g に溶解させた水溶液を添加して加水分解重合を行い、シリカ系被膜形成用塗布液を作製した。

リン酸水溶液は 30 分かけて滴下した。リン酸水溶液を滴下すると液温が上昇し 50℃ 以上になるとときには水冷し、50℃ 以下になるようにした。

このようにして作製したシリカ系被膜形成用塗布液を実施例及び比較例と同様にスピナーを用いて 3000 rpm でパターン上に回転塗布し、ホットプレート上 150℃ で 30 秒および 250℃ で 30 秒加熱した。さらに 450℃ の硬化炉で 30 分間加熱硬化した。パターンは段差 1 μm で表面

に p-SiO 膜を形成した TEG を用いた。

次にパターンの平坦部において、シリカ系被膜表面の凹凸の測定を行い、上記の測定法に従って最大塗布ムラを求めた。その結果を第 3 表に示した。

以下余白

第 3 表

比較例	溶媒の種類	溶媒			沸点差 (℃)	沸点差の割合 (%)	総加量 (g)	最大ムラ (nm)
		沸点 (℃)	沸点 (℃)	沸点 (℃)				
10	メタノール	64.5	17.9	36.6	26.8	139	50	
	イソプロパノール	82.4	43.7	139				
	酢酸ブチル	126.1						
11	メタノール	64.5	43.4	36.6	33.6	139	60	
	イソプロパノール	107.9	9.8	139				
	n-ブタノール	117.7						

第 1 表および第 3 表において明らかなように、実施例と比較例 10 ~ 11 を比較すると実施例の最大塗布ムラの値が小さいことが示される。即ち、3 種類以上の溶媒を用いても 1 種類の沸点が極端に他溶媒と異なっていると塗布ムラは大きくなる。

(発明の効果)

本発明により、塗布ムラの小さいシリカ系被膜形成用塗布液を作製することが可能となる。このシリカ系被膜形成用塗布液を半導体デバイスの層間絶縁膜やパッシベーション膜等に用いることで平坦化が可能となり信頼性の高い半導体デバイスを製造することができる。

代理人 弁理士 若 林 邦 彦

特開平 4-180977 (7)

第 1 頁の続き

⑤Int. Cl. 5

C 08 G 77/06
C 09 D 183/02
H 01 L 21/312

識別記号

NUB
PMN

C

庁内整理番号

6939-4J
6939-4J
8518-4M

⑦発明者 内村 俊一郎

茨城県日立市東町 4 丁目 13 番 1 号 日立化成工業株式会社
山崎工場内

⑦発明者 佐藤 任延

茨城県日立市東町 4 丁目 13 番 1 号 日立化成工業株式会社
山崎工場内